

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-308320
(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.Cl. H01F 41/16
G11B 5/39
H01L 43/12

(21)Application number : 09-114604 (71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD
(22)Date of filing : 02.05.1997 (72)Inventor : FUKUSHIMA KENSUKE
KAMEI KAZUTO

(54) PRODUCTION OF MAGNETORESISTIVE MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an MR thin membrane with granular structure conveniently and enhance its magnetic resistive effect.

SOLUTION: A target containing Fe, Co and Ni, or one kind or more of oxide thereof, Ti, Al and oxide thereof or one kind or more of nitride thereof, is used to form a thin membrane on a substrate by the laser abrasion method. In this case, a ratio of total mole volume of Fe, Co and Ni to that of Ti and Al in the target is preferably 4/1 to 19/1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-308320

(43)公開日 平成10年(1998)11月17日

(51)Int.Cl.[®]
H 01 F 41/16
G 11 B 5/39
H 01 L 43/12

識別記号

F I
H 01 F 41/16
G 11 B 5/39
H 01 L 43/12

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-114604

(22)出願日 平成9年(1997)5月2日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 福島 謙輔

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

(72)発明者 亀井 一人

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 穂上 黑忠 (外1名)

(54)【発明の名称】 磁気抵抗効果膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】グラニュラー構造のMR薄膜に関し、磁気抵抗効果をより大きくしかつ簡便に製造する。

【解決手段】Fe、Co、Ni、またはこれらの元素の酸化物の1種以上と、Ti、Al、これらの元素の酸化物、または窒化物の1種以上とを含むターゲットを用い、レーザーアブレーション法によって基板上に薄膜を形成させる。その際、ターゲットに含まれる、Fe、CoおよびNiの元素の合計のモル量と、TiおよびAlの元素の合計のモル量との比が、4/1から19/1までであることが望ましい。

〔0003〕GMR
付、薄膜、導電性上、
合、導電性下の小改良
膜電子子としての開拓
子。この導電性上
化、導電性下の開拓
化、導電性上
化が多層構造の膜で
非導電性相の下に
一構造の膜で表る。
〔0004〕多層構造
性相と非導電性相の異
構造化によって得られ
電気抵抗率の変化が
温度変換器の動作によ
る実用化が可能となる
接続回路の開発により
多層構造の膜で構成さ
れ、複数の導電性相の
組合せによる複数の開
拓化が可能となる。

〔0002〕
〔0001〕
〔0000〕

既存効果膜の製造方法
〔請求項2〕又一が
N！の元素の合計の
合計の元素の比で
本特許の主張との比
本特許の主張との比

【特許請求の範囲】

年、職員、名簿子、効率化のための
統合的運用

果膜、子
子葉、子
子葉、子

统一规划局
统一规划局
统一规划局
统一规划局
统一规划局
统一规划局
统一规划局
统一规划局
统一规划局

【0007】以下は五一標準のGMR導體試料、上述工程効率測定試験の方法です。

（1）導電性の金属と、以下中の導電性粒子を分散させた溶液を金屬板上に、5ミリ×5ミリの範囲で均等に塗布する。この他の、非導電性樹脂のスルトウ等の中の導電性粒子を分散させた溶液も同様に塗布する。

（2）塗布した溶液が乾燥するまで、室温にて放置する。

（3）乾燥した試料を、5ミリ×5ミリの正方形にカットする。

（4）カットした試料を、5ミリ×5ミリの正方形に並べて、各試料の表面に電極を貼り、電気抵抗を測定する。

（5）各試料の表面に電極を貼り、電気抵抗を測定する。

據於乙式， Δx 的變化方向的判斷方法為
若 $\Delta x > 0$ 則 x 為增大的方向；
若 $\Delta x < 0$ 則 x 為減少的方向。
由上可知， Δx 的正負即為 x 的變量
的增減性質。這就是所謂的「微分」
的物理意義。

ニュラー構造のMR薄膜に関し、その磁気抵抗効果をより大きでき、かつ簡便に製造できる方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、製造が容易で、しかも効果の大きいグラニュラー構造のGMR薄膜について、その実用化の検討をおこなった。この薄膜の従来の製造方法は、非磁性のマトリックスとなる素地に、マトリックスと強磁性元素との合金をスパッタし、熱処理により、マトリックス中に強磁性の微細粒子を均一に分散させる、と言う手法を応用したものが多い。しかしながらこの方法では、多くの工数を要すること、強磁性粒子の密度を高めることができること、およびマトリックスを非磁性絶縁体とするのは容易でないこと等の問題がある。これらの問題対処のため、基板上に薄膜を成膜する方法を種々検討の結果、レーザーアブレーション法の採用が最も効果的であると見出したのである。

【0011】図1にレーザーアブレーション法の装置の概念図を示すが、ターゲットをレーザー照射により溶融蒸発させ、それを基板に蒸着させる。基本的には真空蒸着法と同じであるが、単位面積当たりの入射エネルギーを高くできるので、薄膜が蒸着材料であるターゲットの組成とほぼ一致するものが容易に得られ、ターゲット組成を調整することにより、所望の薄膜組成とすることができる。蒸発粒子は数eV～数百eVのエネルギーを持ち、低い基板温度でも十分な成膜速度を有し、密着性にすぐれた高密度の高品質な膜が得られる。そして、高いエネルギーを持って蒸着することにより、基板に付着後に強磁性体の粒子化までおこなわせることができる。

【0012】このように、レーザーアブレーション法にて、ターゲット中に、強磁性相となるべき金属元素と、非磁性相となるべき金属やその酸化物または窒化物を混在させ、レーザーで照射して基板上に薄膜を蒸着させると、磁性相粒子が非磁性相マトリックスに分散した薄膜が得られる。そこで強磁性相をFe、Ni、Coの単独あるいは2種以上含む金属とし、非磁性相のマトリックスは種々の金属やその酸化物または窒化物を用いて薄膜を作製し、磁気抵抗効果を調査した結果、GMR効果の得られることがわかった。成膜後とくに熱処理などの加熱はおこなわず、成膜ままで十分なGMR効果を得ることを目標に種々の材料を選別した結果、非磁性相マトリックスに、TiまたはAlの適用が最適であることが明らかになったのである。

【0013】レーザーアブレーション法にて高品質の薄膜を得るには、できるだけ高真空中で処理をおこなうことが望ましい。ことにTiまたはAlは酸素や窒素との親和力が強く、高温度においては、通常の真空ポンプで排気した状態においてもまた残存する酸素や窒素と反応し、安定な酸化物や窒化物を形成する傾向がある。そこ

でこれをを利用して、減圧下の雰囲気中の酸素あるいは窒素の分圧を調整し、ターゲット材の元素を酸化または窒化させ、絶縁体のマトリックスとすることもできる。

【0014】このようなGMR膜の製造条件を種々検討した結果、磁気抵抗効果の大きさは、ターゲット材の構成元素の含有率に大きく依存していることが判明した。すなわち、TiまたはAlの元素と、Feなどの強磁性金属元素との含有比率がある特定範囲にあるとき、より大きな磁気抵抗効果が実現できる。グラニュラー型の薄膜の場合、その磁気抵抗効果は、磁性相粒子の粒径がより小さく、均一で、かつ密に分散しているほど大きいと考えられる。この得られた薄膜のマトリックスと強磁性相粒子の分散状態を調査したところ、その粒子径は大きすぎず、かつある程度以上の量が、マトリックス全体に均一に分散している場合、大きな磁気抵抗効果を示すことが明らかであった。

【0015】以上の知見に基づき、十分な効果の得られる限界を確認し、本発明を完成させた。本発明の要旨は次のとおりである。

20 【0016】(1) Fe、Co、Ni、またはこれらの元素の酸化物の中の1種以上と、Ti、Al、これらの元素の酸化物、または窒化物の中の一種以上とを含むターゲットを用い、レーザーアブレーション法によって基板上に薄膜を形成させることを特徴とするグラニュラー型磁気抵抗効果膜の製造方法。

【0017】(2) ターゲットに含まれる、Fe、CoまたはNiの元素の合計のモル量と、TiまたはAlの元素の合計のモル量との比が、4/1から19/1までであることを特徴とする、上記(1)のグラニュラー型磁気抵抗効果膜の製造方法。

【0018】なお、薄膜は、ガラスやセラミックスなどの基板上に形成させるが、基板は非磁性かつ非導電性ものであれば、とくに限定するものではない。また、通常用いられる薄膜の厚さは、2000～10000nm程度の範囲である。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の磁気抵抗効果膜の製造方法は、図1にその構造を概念的に示したレーザーアブレーション装置により、真空中でのターゲット材料の基板への蒸着によっておこなうものである。図1において、1は薄膜を生成させる基板の加熱用のヒーター、2は基板、3は真空減圧装置容器8内へ作業用ガスを導入する導入口、4は真空排気口である。減圧ないしは真空中で、基板2に対面して置かれたターゲット5にレーザー光7を照射することにより、ターゲットの材料が空間に放出されて、蒸発粒子6からなる雰囲気を構成し、基板2の上に蒸着する。

【0020】ここでターゲット5の材料は、Fe、Co、Ni、Feの酸化物、Coの酸化物、およびNiの酸化物からなる群から選んだ一種以上と、Ti、Al、

(0027) 每公厘 $5mm$ 厚度共需 $15mm$ 的直角铁，每公尺 $15mm$ 的直角铁重 $1.5kg$ ，每公尺 $5mm$ 的直角铁重 $0.5kg$ ，所以每公尺 $5mm$ 厚度的直角铁重 $1.5kg + 0.5kg = 2kg$ 。每公尺 $5mm$ 厚度的直角铁重 $2kg$ ，每公尺 $5mm$ 厚度的直角铁长 $1m$ ，所以每公尺 $5mm$ 厚度的直角铁重 $2kg \times 1m = 2kg/m$ 。每公尺 $5mm$ 厚度的直角铁重 $2kg/m$ ，每公尺 $5mm$ 厚度的直角铁长 $1m$ ，所以每公尺 $5mm$ 厚度的直角铁重 $2kg/m \times 1m = 2kg$ 。每公尺 $5mm$ 厚度的直角铁重 $2kg$ ，每公尺 $5mm$ 厚度的直角铁长 $1m$ ，所以每公尺 $5mm$ 厚度的直角铁重 $2kg/m \times 1m = 2kg$ 。

(0027) 比較的測定結果表 1-5 顯示，
在直徑 15mm、厚度 5mm 的鋼板上附加壓縮形孔，十分顯著地
降低了抗壓強度，而僅改變孔的尺寸和位置，則對強度沒有影
響。當孔的直徑為 1mm、孔距為 15mm 時，其抗壓強度與無孔
時相比，強度降低約 10%。當孔的直徑為 2mm、孔距為 15mm
時，其抗壓強度與無孔時相比，強度降低約 15%。

(4)

表 1

試 料 番 号	ターゲット 組成比 (原子濃度比)	レーザー アブレーション法		スパッタリング法	
		平均粒径 (nm)	磁気抵抗 変化率 (%)	※ 平均粒径 (nm)	磁気抵抗 変化率 (%)
1	Fe : Ti = 1 : 1	6	0.08	690	≤ 0.01
2	Fe : Ti = 2 : 1	9	0.14	820	0.04
3	Fe : Ti = 3 : 1	18	0.58	980	0.01
4	Fe : Ti = 4 : 1	30	1.23	890	0.05
5	Fe : Ti = 5 : 1	48	1.56	*	< 0.01
6	Fe : Ti = 10 : 1	65	2.92	*	< 0.01
7	Fe : Ti = 15 : 1	80	2.45	*	< 0.01
8	Fe : Ti = 19 : 1	120	1.99	*	< 0.01
9	Fe : Ti = 20 : 1	840	0.90	*	< 0.01
10	Co : Ti = 1 : 1	3	0.15	590	≤ 0.01
11	Co : Ti = 2 : 1	10	0.19	760	0.05
12	Co : Ti = 3 : 1	21	0.88	990	0.08
13	Co : Ti = 4 : 1	30	1.88	1090	0.14
14	Co : Ti = 5 : 1	53	2.13	1050	0.19
15	Co : Ti = 10 : 1	68	2.42	*	< 0.01
16	Co : Ti = 15 : 1	105	2.95	*	< 0.01
17	Co : Ti = 19 : 1	240	1.79	*	< 0.01
18	Co : Ti = 20 : 1	550	0.27	*	< 0.01
19	Ni : Ti = 1 : 1	12	0.05	790	≤ 0.01
20	Ni : Ti = 2 : 1	18	0.19	860	0.03
21	Ni : Ti = 3 : 1	22	0.48	900	0.09
22	Ni : Ti = 4 : 1	58	1.18	*	< 0.01
23	Ni : Ti = 5 : 1	83	2.83	*	< 0.01
24	Ni : Ti = 10 : 1	109	2.62	*	< 0.01
25	Ni : Ti = 15 : 1	200	2.90	*	< 0.01
26	Ni : Ti = 19 : 1	350	1.65	*	< 0.01
27	Ni : Ti = 20 : 1	670	0.80	*	< 0.01

※ : *印は強磁性相粒子が確認できなかったもの。

[0032]

【表2】

[表3]
[0033]

* : 明付強度性相較子均強度之比為0。

試 驗 編 號	力學性質				物理性質				材料性質					
	拉伸強度 (kg/mm ²)	屈服強度 (kg/mm ²)	伸長率 (%)	斷面減幅 (%)	平均粒徑 (mm)	鑽孔粒徑 (mm)	鑽孔數量 (%)	鑽孔深度 (%)	拉伸強度 (kg/mm ²)	屈服強度 (kg/mm ²)	伸長率 (%)	斷面減幅 (%)		
28	Fe : Al = 1 : 1	< 0.2	< 0.01	890	≤ 0.01	890	*	< 0.01	NI : Al = 20 : 1	0.70	*	< 0.01		
29	Fe : Al = 2 : 1	2	0.09	760	0.07	950	0.11	NI : Al = 19 : 1	320	1.16	*	< 0.01		
30	Fe : Al = 3 : 1	5	0.06	2.36	950	0.11	NI : Al = 18 : 1	80	1.75	*	< 0.01	NI : Al = 10 : 1		
31	Fe : Al = 4 : 1	20	2.36	870	0.15	48	2.16	*	< 0.01	NI : Al = 16 : 1	24	2.33	820	0.16
32	Fe : Al = 5 : 1	33	2.83	*	< 0.01	NI : Al = 14 : 1	13	1.58	NI : Al = 5 : 1	13	1.58	890	0.19	
33	Fe : Al = 10 : 1	60	2.92	*	< 0.01	NI : Al = 4 : 1	4.2	< 0.01	NI : Al = 4 : 1	4.2	< 0.01	633	0.28	
34	Fe : Al = 15 : 1	82	2.05	*	< 0.01	NI : Al = 3 : 1	1.8	< 0.01	NI : Al = 2 : 1	1.8	< 0.01	700	0.09	
35	Fe : Al = 19 : 1	96	2.92	*	< 0.01	NI : Al = 2 : 1	0.5	< 0.01	NI : Al = 1 : 1	0.5	< 0.02	420	0.02	
36	Fe : Al = 20 : 1	320	1.20	*	< 0.01	NI : Al = 1 : 1	0.5	< 0.01	Co : Al = 20 : 1	730	0.90	*	< 0.01	
37	Fe : Al = 1 : 1	0.3	0.02	620	0.04	Co : Al = 19 : 1	103	1.39	Co : Al = 19 : 1	103	1.39	*	< 0.01	
38	Co : Al = 2 : 1	0.5	0.10	800	0.08	Co : Al = 15 : 1	33	1.95	Co : Al = 15 : 1	33	1.95	*	< 0.01	
39	Co : Al = 3 : 1	3	0.87	903	0.21	Co : Al = 10 : 1	29	2.46	Co : Al = 6 : 1	24	2.93	*	< 0.01	
40	Co : Al = 4 : 1	18	1.68	*	< 0.01	Co : Al = 5 : 1	18	1.68	Co : Al = 4 : 1	18	1.68	*	< 0.01	
41	Co : Al = 5 : 1	24	2.93	*	< 0.01	Co : Al = 6 : 1	24	2.93	Co : Al = 3 : 1	3	0.5	0.87	903	0.21
42	Co : Al = 10 : 1	29	2.46	*	< 0.01	Co : Al = 15 : 1	29	2.46	Co : Al = 10 : 1	29	2.46	*	< 0.01	
43	Co : Al = 15 : 1	33	1.95	*	< 0.01	Co : Al = 19 : 1	33	1.95	Co : Al = 15 : 1	33	1.95	*	< 0.01	
44	Co : Al = 19 : 1	103	1.39	*	< 0.01	Co : Al = 20 : 1	730	0.90	Co : Al = 20 : 1	730	0.90	*	< 0.01	
45	Co : Al = 20 : 1	*	< 0.01	*	< 0.01	Co : Al = 19 : 1	103	1.39	Co : Al = 19 : 1	103	1.39	*	< 0.01	
46	NI : Al = 1 : 1	0.5	< 0.01	420	0.02	NI : Al = 2 : 1	1.8	< 0.01	NI : Al = 3 : 1	1.8	< 0.01	700	0.09	
47	NI : Al = 2 : 1	1.8	< 0.01	*	< 0.01	NI : Al = 4 : 1	4.2	< 0.01	NI : Al = 5 : 1	13	1.58	890	0.19	
48	NI : Al = 3 : 1	1.8	< 0.01	*	< 0.01	NI : Al = 6 : 1	24	2.33	NI : Al = 5 : 1	13	1.58	890	0.19	
49	NI : Al = 4 : 1	4.2	< 0.01	*	< 0.01	NI : Al = 10 : 1	48	2.16	NI : Al = 10 : 1	48	2.16	820	0.16	
50	NI : Al = 5 : 1	24	2.33	*	< 0.01	NI : Al = 15 : 1	80	1.75	NI : Al = 15 : 1	80	1.75	*	< 0.01	
51	NI : Al = 10 : 1	48	2.16	*	< 0.01	NI : Al = 19 : 1	116	*	NI : Al = 19 : 1	116	*	< 0.01	NI : Al = 20 : 1	
52	NI : Al = 15 : 1	80	1.75	*	< 0.01	NI : Al = 19 : 1	116	*	NI : Al = 20 : 1	730	0.90	*	< 0.01	
53	NI : Al = 19 : 1	116	*	< 0.01	NI : Al = 20 : 1	730	0.90	*	NI : Al = 20 : 1	730	0.90	*	< 0.01	
54	NI : Al = 20 : 1	730	0.90	*	< 0.01	NI : Al = 20 : 1	730	0.90	NI : Al = 20 : 1	730	0.90	*	< 0.01	

表 3
11

試料番号	ターゲット組成比 (原子濃度比)	レーザー アブレーション法	
		※ 平均粒径 (nm)	磁気抵抗 変化率 (%)
55	Fe : Sr = 1 : 1	1100	≤ 0.01
56	Fe : Sr = 2 : 1	2000	0.06
57	Fe : Sr = 3 : 1	*	< 0.01
58	Fe : Sr = 4 : 1	*	< 0.01
59	Fe : Sr = 5 : 1	*	< 0.01
60	Fe : Sr = 10 : 1	*	< 0.01
61	Fe : Sr = 15 : 1	*	< 0.01
62	Fe : Sr = 19 : 1	*	< 0.01
63	Fe : Sr = 20 : 1	*	< 0.01
64	Co : Sr = 1 : 1	590	≤ 0.01
65	Co : Sr = 2 : 1	760	0.05
66	Co : Sr = 3 : 1	*	< 0.01
67	Co : Sr = 4 : 1	*	< 0.01
68	Co : Sr = 5 : 1	*	< 0.01
69	Co : Sr = 10 : 1	*	< 0.01
70	Co : Sr = 15 : 1	*	< 0.01
71	Co : Sr = 19 : 1	*	< 0.01
72	Co : Sr = 20 : 1	*	< 0.01
73	Ni : Sr = 1 : 1	790	≤ 0.01
74	Ni : Sr = 2 : 1	860	0.03
75	Ni : Sr = 3 : 1	*	< 0.01
76	Ni : Sr = 4 : 1	*	< 0.01
77	Ni : Sr = 5 : 1	*	< 0.01
78	Ni : Sr = 10 : 1	*	< 0.01
79	Ni : Sr = 15 : 1	*	< 0.01
80	Ni : Sr = 19 : 1	*	< 0.01
81	Ni : Sr = 20 : 1	*	< 0.01

※ : *印は強磁性相粒子が確認できなかつたもの。

【0034】
【表4】

表 4
12

試料番号	ターゲット組成比 (原子濃度比)	レーザー アブレーション法	
		※ 平均粒径 (nm)	磁気抵抗 変化率 (%)
82	Fe : Ca = 1 : 1	890	≤ 0.01
83	Fe : Ca = 2 : 1	760	0.07
84	Fe : Ca = 3 : 1	950	0.11
85	Fe : Ca = 4 : 1	*	< 0.01
86	Fe : Ca = 5 : 1	*	< 0.01
87	Fe : Ca = 10 : 1	*	< 0.01
88	Fe : Ca = 15 : 1	*	< 0.01
89	Fe : Ca = 19 : 1	*	< 0.01
90	Fe : Ca = 20 : 1	*	< 0.01
91	Co : Ca = 1 : 1	620	0.04
92	Co : Ca = 2 : 1	800	0.08
93	Co : Ca = 3 : 1	903	0.21
94	Co : Ca = 4 : 1	*	< 0.01
95	Co : Ca = 5 : 1	*	< 0.01
96	Co : Ca = 10 : 1	*	< 0.01
97	Co : Ca = 15 : 1	*	< 0.01
98	Co : Ca = 19 : 1	*	< 0.01
99	Co : Ca = 20 : 1	*	< 0.01
100	Ni : Ca = 1 : 1	420	0.02
101	Ni : Ca = 2 : 1	700	0.09
102	Ni : Ca = 3 : 1	633	0.28
103	Ni : Ca = 4 : 1	*	< 0.01
104	Ni : Ca = 5 : 1	*	< 0.01
105	Ni : Ca = 10 : 1	*	< 0.01
106	Ni : Ca = 15 : 1	*	< 0.01
107	Ni : Ca = 19 : 1	*	< 0.01
108	Ni : Ca = 20 : 1	*	< 0.01

※ : *印は強磁性相粒子が確認できなかつたもの。

【0035】
【表5】

【図1】



